

BEST AVAILABLE COPY

MANUFACTURE OF POLYALKYLENE OXIDE DERIVATIVE

Publication number: JP3072527

Publication date: 1991-03-27

Inventor: HIGUCHI TOSHIHIKO; OZAWA SHIGEYUKI

Applicant: ASAHI GLASS CO LTD

Classification:

- international: C08G65/16; C08G65/02; C08G65/04; C08G65/26;
C08G65/28; C08G65/32; C08G65/336; C08G65/337;
C08L71/00; C08L71/02; C08G65/00; C08L71/00; (IPC1-
7): C08G65/16; C08G65/32

- european: C08G65/26P1P; C08G65/336; C08G65/337; C08L71/02

Application number: JP19900093225 19900410

Priority number(s): JP19890114058 19890509

Also published as:



EP0397036 (A)

US5223583 (A)

EP0397036 (A)

EP0397036 (B)

Report a data error he

Abstract of JP3072527

PURPOSE: To obtain a polyalkylene oxide containing terminal unsaturated groups, which comprises a high molecular weight material having a narrow molecular weight distribution undergoes less discoloration, by introducing terminal unsaturated groups into a polyalkylene oxide prepared in the presence of a catalyst comprising a compound metal cyanide complex. CONSTITUTION: In the presence of a catalyst comprising a compound metal cyanide complex, a 3C or higher monoepoxide is subjected to ring-opening addition polymerization with an initiator, and the terminal hydroxyl groups are converted into unsaturated groups. As the unsaturated group, an allyl group is most desirable. The hydroxyl-terminated polyalkylene oxide obtained by the ring-opening addition polymerization of the monoepoxide preferably has a molecular weight of at least 4,000 per terminal group. It is desirable that the polyalkylene oxide having unsaturated terminal groups has an average of more than two terminal groups and an average of at least 1.5 unsaturated groups. The reaction of the unsaturated groups of the polyalkylene oxide having unsaturated groups with a hydrosilicon compound having hydrolyzable groups can give a hydrolyzable silyl-terminated polyalkylene oxide which sets then brought into contact with moisture.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-72527

⑬ Int.Cl.⁵

C 08 G 65/16
65/32

識別記号

NQF
NQH

庁内整理番号

6917-4J
6917-4J

⑭ 公開 平成3年(1991)3月27日

審査請求 未請求 請求項の数 12 (全8頁)

⑮ 発明の名称 ポリアルキレンオキシド誘導体の製造法

⑯ 特 願 平2-93225

⑰ 出 願 平2(1990)4月10日

優先権主張 ⑱ 平1(1989)5月9日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 平1-114058

㉑ 発 明 者 樋 口 俊 彦 神奈川県横浜市港南区港南2-24-31

㉒ 発 明 者 小 沢 茂 幸 神奈川県横浜市戸塚区原宿町121-15

㉓ 出 願 人 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

㉔ 代 理 人 弁理士 内 田 明 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

ポリアルキレンオキシド誘導体の製造法

2. 特許請求の範囲

(1) 複合金属シアニ化物錯体触媒の存在下イニシエーターに炭素数3以上のモノエポキシイドを開環付加重合させ、つづいて分子末端の水酸基を不飽和基に変換することを特徴とする、不飽和基末端ポリアルキレンオキシドの製造法。

(2) モノエポキシイドを開環付加重合させて得られる水酸基末端ポリアルキレンオキシドが、末端基当たりの分子量4000以上の化合物である、請求項第1項記載の製造法。

(3) 不飽和基末端ポリアルキレンオキシドが、平均して2を超える末端基を有し、かつ平均して1.5以上の不飽和基を有する、請求項第1項記載の製造法。

(4) 複合金属シアニ化物錯体触媒の存在下イニ

シエーターに炭素数3以上のモノエポキシイドを開環付加重合させ、つづいて分子末端の水酸基を不飽和基に変換し、さらに不飽和基に加水分解性基を有するヒドロシリコン化合物を反応させることを特徴とする、加水分解性シリル基末端ポリアルキレンオキシドの製造法。

(5) モノエポキシイドを開環付加重合させて得られる水酸基末端ポリアルキレンオキシドが、末端基当たりの分子量4000以上の化合物である、請求項第4項記載の製造法。

(6) モノエポキシイドを開環付加重合させて得られる水酸基末端ポリアルキレンオキシドが、平均して2を超えかつ6以下の末端基を有し、分子量2万〜5万の化合物である、請求項第4項記載の製造法。

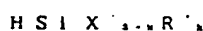
(7) 炭素数3以上のモノエポキシイドが、プロピレンオキシドである、請求項第4項記載の製造法。

(8) 不飽和基末端ポリアルキレンオキシドが、

平均して2を超える末端基を有し、かつ平均して1.5以上の不飽和基を有する、請求項第4項記載の製造法。

(9) 不飽和基末端ポリアルキレンオキシドの末端不飽和基のすべてがアリル基である、請求項第4項記載の製造法。

(10) ヒドロシリコン化合物が、



ただし、R：1価の炭化水素基ある

いはハロゲン化炭化水素基

X：加水分解性基

k：0、1あるいは2の整数

で表わされる化合物である、請求項第4項記載の製造法。

(11) 加水分解性シリル基末端ポリアルキレンオキシドが、平均して2を超える末端基を有し、かつ平均して1.5以上の加水分解性シリル基を有する、請求項第4項記載の製造法。

(12) 請求項第4項記載の方法で製造された加水分解性シリル基末端ポリアルキレンオキシド

を反応させて不飽和基末端ポリアルキレンオキシドを得る方法ではポリアルキレンオキシドの分子量が3,000を超えると、副生する不飽和モノオールの量が増え、実質的な官能基数の低下、分子量分布の拡大をもたらす、目的とする硬化性組成物を得る事はできない。

これらの問題点の解消を目的として特開昭50-149797による方法が提案されたがポリオキシアルキレン同士の分子鎖延長反応という複雑な反応工程を要する、分子量分布が広がるなどの点で不十分なものであった。さらにこの方法は線状のポリアルキレンオキシドの製法に限られ、末端基が3以上のポリアルキレンオキシドを製造することはできない。

又特開昭61-215623によって有機アルミニウム化合物とポルフィリンとを反応させて得られる錯体触媒を用いてリビング重合により高分子量で分子量分布の狭いポリアルキレンオキシドの重合を行い、末端不飽和基含有ポリアルキレンオキシドを得る方法が提案されて

を硬化成分とする湿気硬化性樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は不飽和基末端ポリアルキレンオキシドの製造法、および加水分解性シリル基末端ポリアルキレンオキシドの製造法に関する。

〔従来の技術〕

末端に不飽和基を有するポリアルキレンオキシドはそれ単独で硬化反応をおこし、弾性材料として用いる事ができる。又末端不飽和基の反応を利用して加水分解性シリル基などの他の官能基を導入する事によって非常に柔軟な硬化性組成物を得ることもできる。

上記いずれの場合でも、硬化物に柔軟性を持たせるためには、ポリアルキレンオキシドとして高分子量体のものをを用いる必要がある。しかしながら従来提案されているXOHの様なアルカリ触媒を用いてポリアルキレンオキシドの重合を行い、末端のアルコキシド基とアリルクロライドなどの不飽和基含有活性ハロゲン化合物と

いる。

しかしながら触媒として用いられる金属ポルフィリン錯体の影響でポリアルキレンオキシドが着色するなどの問題点があり、現実的ではない。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らは、前述の問題点を解消すべく鋭意研究を重ねた結果、複合金属シアン化物錯体触媒を用いて重合したポリアルキレンオキシドに末端不飽和基を導入する事によって、高分子量体で分子量分布が狭く、しかも着色等が少ない、実用性の高い末端不飽和基含有ポリアルキレンオキシドが得られる事をみいだした。

すなわち本発明は

複合金属シアン化物錯体触媒の存在下イニシエーターに炭素数3以上のモノエポキシサイドを開環付加重合させ、つづいて分子末端の水酸基を不飽和基に変換することを特徴とする、不飽和基末端ポリアルキレンオキシドの

製造法。

複合金属シアン化物錯体触媒の存在下イニシエーターに炭素数3以上のモノエポキシドを開環付加重合させ、つづいて分子末端の水酸基を不飽和基に変換し、さらに不飽和基に加水分解性基を有するヒドロシリコン化合物を反応させることを特徴とする、加水分解性シリル基末端ポリアルキレンオキシドの製造法。

を提供するものである。

本発明で用いられる炭素数3以上のモノエポキシドとしては、プロピレンオキシド、1,2-ブチレンオキシド、2,3-ブチレンオキシド、エピクロルヒドリンなどの炭素数3以上の脂肪族アルキレンオキシド、スチレンオキシドのような芳香族アルキレンオキシドなどを挙げる事ができるが、脂肪族アルキレンオキシドが好ましく、特にプロピレンオキシドが好ましい。また、比較的少量のエチレンオキシドをプロピレンオキシドなどとともに共重合させるこ

ともできる。

本発明で用いられるイニシエーターとしては多価アルコール、多価フェノール、多価カルボン酸などの多価活性水素含有化合物、目的物よりも低分子量のそのモノエポキシド付加物、不飽和アルコール、不飽和フェノール、不飽和カルボン酸などの不飽和基含有活性水素含有化合物、目的物よりも低分子量のそのモノエポキシド付加物などが用いうる。多価活性水素含有化合物としては2~8価の多価アルコールが好ましい。特に、3~4価の多価アルコール、2価アルコールと3~8価の多価アルコールとの混合物等が好ましい。不飽和基含有活性水素含有化合物としては特にアリルアルコールが好ましい。

本発明における複合金属シアン化物錯体は下記公知例に示されているように下記一般式(1)の構造を有すると考えられる。

公知例：USP3278457、USP3278458

USP3278459、USP3427256

USP3427334、USP3427335

USP3829506、USP3941849

USP4355188、USP4472560

USP4721818、特開昭83-277236

$M_x[M'_{x+e}(CN)_y]_z \cdot (H_2O)_c \cdot (R)_d$ (1)

ただし、MはZn(II)、Fe(II)、Fe(III)、Co(II)、Ni(II)、Al(III)、Sr(II)、Mn(II)、Cr(III)、Cu(II)、Sn(II)、Pb(II)、Mo(IV)、Mo(VI)、W(IV)、W(VI)などであり、M'はFe(II)、Fe(III)、Co(II)、Co(III)、Cr(II)、Cr(III)、Mn(II)、Mn(III)、Ni(II)、V(IV)、V(V)などであり、Rは有機配位子であり、a、b、xおよびyは、金属の原子価と配位数により変わる正の整数であり、cおよびdは金属の配位数により変わる正の数である。

一般式(1)におけるMはZn(II)が好ましくM'はFe(II)、Fe(III)、Co(II)、Co(III)などが好ましい。有機配位子としては、たとえばケトン、エーテル、アルデヒド、エステル、アルコール、アミドなどがある。

上述のごとく一般式(1)で表わされる複合金属シアン化物錯体は、金属塩 MX_a (M、aは上述と同様、XはMと塩を形成するアニオン)とポリシアノメタレート(塩) $Z_x[M'_{x+e}(CN)_y]_z$ (M'、x、yは上述と同様、Zは水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属など、e、fはZ、M'の原子価と配位数により決まる正の整数)のそれぞれの水溶液または水と有機溶剤の混合溶媒の溶液を混ぜ合わせ、得られた複合金属シアン化物に有機配位子Rを接触させた後、余分な溶媒および有機化合物Rを除去することにより製造される。

ポリシアノメタレート(塩) $Z_x[M'_{x+e}(CN)_y]_z$ は、Zには水素やアルカリ金属をはじめとする種々の金属を使用しうるが、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩が好ましい。特に好ましくは通常のアルカリ金属塩、即ちナトリウム塩とカリウム塩である。

本発明における上記のような複合金属シアン

化物錯体触媒を用いてポリアルキレンオキシドを製造すると、不飽和モノオールの含量の少ない極めて高分子量の水酸基末端ポリアルキレンオキシドを製造することが可能である。この水酸基末端ポリアルキレンオキシドはまた分子量分布が極めて狭いという特徴も有している。

本発明においては、前記イニシエーターに上記複合金属シアン化物錯体触媒を用いて、まずモノエポキシサイドの開環重合を行い末端に水酸基を含有したポリアルキレンオキシドを製造する。得られるポリアルキレンオキシドは、用いたイニシエーターの官能基数に応じた数の水酸基を末端に有する高分子量のポリアルキレンオキシドである。具体的には、例えば、ポリオキシプロピレンジオール、ポリオキシプロピレントリオール、ポリオキシプロピレンテトラオール、ポリオキシプロピレンジオールモノアリルエーテルなどである。これらのポリアルキレンオキシドは、2種以上の混合物であってもよい。このポリアルキレンオキシドの末端基当

造する。

水酸基末端に不飽和基を導入する方法としては、例えば以下の方法が具体的に例示しうるがそれらの方法のみに限定されるものではない。

(a) 末端水酸基をアルカリ金属またはアルカリ金属化合物と反応させてアルコキシド基に変換し、ついで末端不飽和基を有する活性ハロゲン化合物と反応させる。

(b) 末端官能基として不飽和基1つと水酸基を1つもつ場合には水酸基をアルコキシド基に変換した後、多価ハロゲン化合物を用いて2量化もしくは多量化する事によって末端不飽和基含有ポリアルキレンオキシドが得られる。

不飽和基としては、アルケニル基が好ましいが、必ずしもこれに限定されるものではない。アルケニル基としては、アリル基、イソプロペニル基、1-ブテニル基などの炭素数6以下のアルケニル基が好ましく、アリル基が最も好ましい。アルケニル基はエーテル性酸素原子を介してポリアルキレンオキシド鎖に結合する。

りの分子量は、2000以上、特に4000以上が好ましい。また、末端基の数は2~8、特に2~6が好ましい。分子量(末端基当たりの分子量 \times 末端基の数)は、1.5万~8万、特に2万~5万が好ましい。さらに、このポリアルキレンオキシドから誘導される後述の誘導体の硬化特性の面から、末端基の数は2を超えることがより好ましい。即ち、末端基数の2ポリアルキレンオキシドが高分子量となる程硬化物の架橋点間分子量が大きくなるため硬化物の伸びは大きくなるが強度等の機械的物性が不十分となるおそれがある。従って、末端基数が2を超えるポリアルキレンオキシドを使用することによって架橋点を導入しておくことが好ましい。よって特に、ポリアルキレンオキシドとしては2.3~4の末端基を有するポリアルキレンオキシドが好ましい。

上記水酸基末端ポリアルキレンオキシドを製造した後、次いで水酸基末端に不飽和基を導入して不飽和基末端ポリアルキレンオキシドを製

不飽和基末端ポリアルキレンオキシドにおける1分子当たりの平均の不飽和基の数は、1.5以上、特に1.8~6が好ましい。最も好ましくは、2.1~4である。なお、不飽和基以外の末端基が残っていてもよい。

不飽和基末端ポリアルキレンオキシドは、それ自身を硬化性樹脂の硬化成分として利用できる。さらにまた、末端不飽和基を加水分解性シリル基に変換した加水分解性シリル基末端ポリアルキレンオキシドの原料として使用できる。不飽和基を加水分解性シリル基に変換する方法としては、不飽和基に加水分解性基を有するヒドロシリコン化合物を反応させる方法が用いられる。この際触媒としてVIII族遷移金属系触媒を必要とすることが好ましい。VIII族遷移金属系触媒としては、例えば、白金、パラジウム、ロジウムなどの金属、塩化白金酸などの金属化合物、白金-オレフィン錯体などの金属錯体化合物等がある。

ヒドロシリコン化合物としては下記式(2)で

表わされる化合物が好ましい。



ただし、R：1価の炭化水素基ある

いはハロゲン化炭化水素基

X：加水分解性基

k：0、1あるいは2の整数

Rとしては、アルキル基やアリアル基が適当であり、炭素数6以下のアルキル基が好ましい。最も好ましくは炭素数3以下のアルキル基である。ハロゲン化炭化水素基としては、塩素原子あるいはフッ素原子を1以上有する上記の炭素数のアルキル基が好ましい。Xとしては、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、アミド基、アミノ基、アミノオキシ基、ケトキシメート基などの加水分解性基である。好ましくは、メトキシ基やエトキシ基などの炭素数4以下のアルコキシ基、アセトキシ基などのアシルオキシ基、アセトキシメート基やジメチルケトキシメート基などのケトキシメート基、N,N-ジメチルアミノ基、N-メチルアセトア

加水分解速度は大気温度、相対湿度、加水分解性基の種類によって変わってくる。したがって使用条件に応じて、適切な加水分解性基を選択することが好ましい。又、この硬化性の加水分解性基シリル基末端ポリアルキレンオキシドは保存時においては、乾燥N₂中におくなど極力水分との接触を避けねばならない。

硬化反応においては、硬化促進触媒を使用してもしなくてもよい。硬化促進触媒としてはアルキルチタン酸塩、有機珪素チタン酸塩、オクチル酸銅およびジブチル錫ジラウレート等のときカルボン酸の金属塩：ジブチルアミン-2-エチルヘキソエート等の如きアミン塩：ならびに他の酸性触媒および塩基性触媒を使用しうる。より好ましくは、この触媒を加水分解性基シリル基末端ポリアルキレンオキシドに対し、0.01～5wt% 配合する。

本発明における加水分解性基シリル基末端ポリアルキレンオキシドには更に必要であれば補強剤、充填剤、可塑剤、タレ止め剤、架橋剤な

ミド基などがある。特に好ましい加水分解性基は、メトキシ基やエトキシ基である。なお、Xとしてまず塩素原子のような加水分解性基を有するヒドロシリコン化合物を反応させた後、その加水分解性基を他の加水分解性基に変換して目的とする加水分解性基を有する加水分解性基シリル基とすることもできる。

得られた加水分解性基シリル基末端ポリアルキレンオキシドにおける1分子当たり平均の加水分解性基シリル基の数は、1.5以上有することが好ましい。より好ましくは、1.8以上、特に2.1～4である。

本発明における加水分解性基シリル基末端ポリアルキレンオキシドは水分と接触すると架橋反応により3次元化して硬化する。硬化機構はまず加水分解性基Xが水酸基で置換され次いでこのSiOH基同士が縮合して架橋を生じ、シロキサン結合(Si-O-Si)が形成されるか又はSiOH基とSiX基との反応によってシロキサン結合とHXが形成されて硬化するかのどちらかである。

どを含ませてもよい。補強剤としてはカーボンブラック、微粉末シリカなどが、充填剤として炭酸カルシウム、タルク、クレイ、シリカなどが、可塑剤としてはジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ジオクチルアジベート、塩素化パラフィン及び石油系可塑剤などが、顔料には酸化鉄、酸化クロム、酸化チタンなどの無機顔料及びフクロシアニンブルー、フクロシアニングリーンなどの有機顔料が、タレ止め剤として有機酸処理炭酸カルシウム、水添ひまし油ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、微粉末シリカなどがあげられる。架橋剤としては、前記ヒドロシランの水素原子が加水分解性基あるいはアルキル基に変換された化合物、例えばメチルトリメトキシシランやテトラエトキシシランがある。

本発明の加水分解性基シリル基末端ポリアルキレンオキシドを含む湿気硬化性樹脂組成物は、建築物、航空機、自動車等の被覆組成物およびシーリング組成物またはこれ等の類似物と

して好適に使用する事ができる。

以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

[実施例]

実施例 1

アリルアルコールを開始剤として亜鉛ヘキサシアノコバルテート触媒にてプロピレンオキシドの重合を行い、片末端不飽和基含有ポリプロピレンオキシドを得た。これにナトリウムメチラートのメタノール溶液を加え、メタノールを除去した後、アリルクロライドを加えて、末端の水酸基を不飽和基に変換した。

得られた不飽和基末端ポリアルキレンオキシドの数平均分子量並びに分子量分布をGPCにて分析した結果、数平均分子量は11,800、分子量分布(M_w/M_n)は、1.10であった。

上記末端がアリル基である不飽和基末端ポリアルキレンオキシド1モルに塩化白金酸の存在下メチルジメトキシシラン2モル反応させ、1

ル溶液を加え、メタノールを除去した後、アリルクロライドを加えて両末端の水酸基を不飽和基に変換した。得られた不飽和基末端ポリアルキレンオキシドの数平均分子量並びに分子量分布をGPCにて分析した結果、数平均分子量は14,800分子量分布(M_w/M_n)は1.10であった。

上記末端がアリル基である不飽和基末端ポリアルキレンオキシド1モルに塩化白金酸の存在下メチルジメトキシシラン2モル反応させて、1分子当たり平均2個のメチルジメトキシシリル基を有する加水分解性基シリル基末端ポリアルキレンオキシドを得た。得られた加水分解性基シリル基末端ポリアルキレンオキシドの数平均分子量並びに分子量分布をGPCにて分析した結果、数平均分子量は15,000、分子量分布(M_w/M_n)は1.10であった。

得られた加水分解性基シリル基末端ポリアルキレンオキシド100重量部に硬化触媒としてジブチル錫ジラウレート1重量部を混合し、この組成物を大気に暴露し大気中の水分に

分子当たり平均2個のメチルジメトキシシリル基を有する加水分解性基シリル基末端ポリアルキレンオキシドを得た。得られた加水分解性基シリル基末端ポリアルキレンオキシドの数平均分子量並びに分子量分布をGPCにて分析した結果、数平均分子量は12,000、分子量分布(M_w/M_n)は1.10であった。

得られた加水分解性基シリル基末端ポリアルキレンオキシド100重量部に硬化触媒としてジブチル錫ジラウレート1重量部を混合し、この組成物を大気に暴露し大気中の水分により硬化させた。硬化物の50%モジュラスは3.5 Kg/cm²、引張り強度は9.0 Kg/cm²、破断伸度は180%であった。

実施例 2

分子量1,000のジエチレングリコール-プロピレンオキシド付加物を開始剤として亜鉛ヘキサシアノコバルテート触媒にてプロピレンオキシドの重合を行い、ポリプロピレンジオールを得た。これにナトリウムメチラートのメタノール

より硬化させた。硬化物の50%モジュラスは2.8 Kg/cm²、引張り強度は8.5 Kg/cm²、破断伸度は260%であった。

実施例 3

分子量1,000のグリセリン-プロピレンオキシド付加物を開始剤として亜鉛ヘキサシアノコバルテート触媒にてプロピレンオキシドの重合を行い、ポリプロピレントリオールを得た。これにナトリウムメチラートのメタノール溶液を加え、メタノールを除去した後、アリルクロライドを加えて水酸基を不飽和基に変換し、1分子当たり平均3個のアリル基を有する不飽和基末端ポリアルキレンオキシドを製造した。得られた不飽和基末端ポリアルキレンオキシドの数平均分子量並びに分子量分布をGPCにて分析した結果、数平均分子量は24,800、分子量分布(M_w/M_n)は1.20であった。

上記末端がアリル基である不飽和基末端ポリアルキレンオキシド1モルに塩化白金酸の存在下メチルジメトキシシラン2.3モル反応させ

て、1分子当たり平均2.3個のメチルジメトキシシリル基を有する加水分解性基シリル基末端ポリアルキレンオキシドを得た。得られた加水分解性基シリル基末端ポリアルキレンオキシドの数平均分子量並びに分子量分布をGPCにて分析した結果、数平均分子量は25,000、分子量分布 (M_w/M_n) は1.20であった。

得られた加水分解性基シリル基末端ポリアルキレンオキシド 100重量部に硬化触媒としてジブチル錫ジラウレート 1 重量部を混合し、この組成物を大気に暴露し大気中の水分により硬化させた。硬化物の50%モジュラスは 1.3 Kg/cm^2 、引張り強度は 9.2 Kg/cm^2 、破断伸度は 240%であった。

実施例 4

分子量1,000のグリセリン-プロピレンオキシド付加物を開始剤として亜鉛ヘキサシアノコバルテート触媒にてプロピレンオキシドの重合を行い、ポリプロピレントリオールを得た。これにナトリウムメチラートのメタノール溶液を

ジブチル錫ジラウレート 1 重量部を混合し、この組成物を大気に暴露し大気中の水分により硬化させた。硬化物の50%モジュラスは 2.1 Kg/cm^2 、引張り強度は 10.3 Kg/cm^2 、破断伸度は 210%であった。

実施例 5

分子量1,000のグリセリン-プロピレンオキシド付加物を開始剤として亜鉛ヘキサシアノコバルテート触媒にてプロピレンオキシドの重合を行い、ポリプロピレントリオールを得た。これにナトリウムメチラートのメタノール溶液を加え、メタノールを除去した後、アリルクロライドを加えて水酸基を不飽和基に変換し、1分子当たり平均3個のアリル基を有する不飽和基末端ポリアルキレンオキシドを製造した。得られた不飽和基末端ポリアルキレンオキシドの数平均分子量並びに分子量分布をGPCにて分析した結果、数平均分子量は34,700、分子量分布 (M_w/M_n) は1.23であった。

上記末端がアリル基である不飽和基末端ポリ

に加え、メタノールを除去した後、アリルクロライドを加えて水酸基を不飽和基に変換し、1分子当たり平均3個のアリル基を有する不飽和基末端ポリアルキレンオキシドを製造した。得られた不飽和基末端ポリアルキレンオキシドの数平均分子量並びに分子量分布をGPCにて分析した結果、数平均分子量は24,800、分子量分布 (M_w/M_n) は1.20であった。

上記末端がアリル基である不飽和基末端ポリアルキレンオキシド 1 モルに塩化白金酸の存在下メチルジメトキシシラン 3 モル反応させて、1分子当たり平均3個のメチルジメトキシシリル基を有する加水分解性基シリル基末端ポリアルキレンオキシドを得た。得られた加水分解性基シリル基末端ポリアルキレンオキシドの数平均分子量並びに分子量分布をGPCにて分析した結果、数平均分子量は25,100、分子量分布 (M_w/M_n) は1.20であった。

得られた加水分解性基シリル基末端ポリアルキレンオキシド 100重量部に硬化触媒として

アルキレンオキシド 1 モルに塩化白金酸の存在下メチルジメトキシシラン 3 モル反応させて、1分子当たり平均3個のメチルジメトキシシリル基を有する加水分解性基シリル基末端ポリアルキレンオキシドを得た。得られた加水分解性基シリル基末端ポリアルキレンオキシドの数平均分子量並びに分子量分布をGPCにて分析した結果、数平均分子量は35,100、分子量分布 (M_w/M_n) は1.23であった。

得られた加水分解性基シリル基末端ポリアルキレンオキシド 100重量部に硬化触媒としてジブチル錫ジラウレート 1 重量部を混合し、この組成物を大気に暴露し大気中の水分により硬化させた。硬化物の50%モジュラスは 0.8 Kg/cm^2 、引張り強度は 7.8 Kg/cm^2 、破断伸度は 280%であった。

[発明の効果]

以上示した様に、複合金属シアン化物錯体触媒を用いて重合したポリアルキレンオキシドを用いる事によって末端不飽和基を有する高分子

量で分子量分布の狭いポリアルキレンオキシドを簡便で実用的な方法で得られる事が本発明によって明らかとなった。また、この不飽和基末端ポリアルキレンオキシドの不飽和基を加水分解性基シリル基に変換することにより、水分の存在下に硬化しうる硬化性樹脂が得られる。この硬化性樹脂の硬化物は優れた物性を有し、シーリング剤等として有用である。

代理人	内	田	明
代理人	萩	原	亮
代理人	安	西	篤
			夫

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第3部門第3区分
 【発行日】平成7年(1995)10月9日

【公開番号】特開平3-72527
 【公開日】平成3年(1991)3月27日
 【年通号数】公開特許公報3-726
 【出願番号】特願平2-93225
 【国際特許分類第6版】

C08G 65/16 NQF 9167-4J
 65/32 NQH 9167-4J

手続補正書

平成6年10月31日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示 平成2年特許第093225号
2. 発明の名称 ポリアルキレンオキシド鎖状体の製造法
3. 補正をする者
 事件との関係 特許出願人
 住 所 東京都千代田区丸の内二丁目1番2号
 名 称 (004) 旭硝子株式会社
4. 代理人
 住 所 〒105東京都港区虎ノ門一丁目16番2号 虎ノ門千代田ビル
 氏 名 弁護士(7179) 内 田 明
5. 補正命令の日付 自発補正
6. 補正により減少する請求項の数 2
7. 補正の対象
 明細書の特許請求の範囲の欄
 明細書の発明の詳細な説明の欄
8. 補正の内容
 1) 明細書の特許請求の範囲を別紙のとおり訂正する。
 2) 明細書7頁5行「置換し」を「置換して不飽和基末端ポリアルキレンオキシドとし」に訂正する。
 3) 明細書8頁16行、10頁1行「複」を「複合」に訂正する。
 4) 明細書10頁2行「MXa」を「MX。」に訂正する。
 5) 明細書10頁9行「複」を「複合」に訂正する。
 6) 明細書12頁3行「X」を「×」に訂正する。
 7) 明細書12頁8行「数の2」を「の数が2の」に訂正する。
 8) 明細書14頁15行「し質」を「使用」に訂正する。
 9) 明細書16頁7行、16頁8行、18頁10行「基シリル基」を「シリル

基」に訂正する。

- 10) 明細書16頁10行「有する」を「である」に訂正する。
- 11) 明細書16頁13行、17頁5行、17頁15~16行、17頁18行「基シリル基」を「シリル基」に訂正する。
- 12) 明細書18頁13~14行「シラン」を「シリコン化合物」に訂正する。
- 13) 明細書18頁17行「基シリル基」を「シリル基」に訂正する。
- 14) 明細書19頁7行「開始剤」を「イニシエーター」に訂正する。
- 15) 明細書19頁20行「2モル」を「2モルを」に訂正する。
- 16) 明細書20頁2行、20頁3~4行、20頁8行「基シリル基」を「シリル基」に訂正する。
- 17) 明細書20頁17行「開始剤」を「イニシエーター」に訂正する。
- 18) 明細書21頁6行「14,800」を「14,800。」に訂正する。
- 19) 明細書21頁9行「2モル」を「2モルを」に訂正する。
- 20) 明細書21頁11行、21頁13行、21頁17行「基シリル基」を「シリル基」に訂正する。
- 21) 明細書22頁6行「開始剤」を「イニシエーター」に訂正する。
- 22) 明細書22頁20行「2. 3モル」を「2. 3モルを」に訂正する。
- 23) 明細書23頁2行、23頁4行、23頁8行「基シリル基」を「シリル基」に訂正する。
- 24) 明細書23頁17行「開始剤」を「イニシエーター」に訂正する。
- 25) 明細書24頁11行「3モル」を「3モルを」に訂正する。
- 26) 明細書24頁13行、24頁15行、24頁19行「基シリル基」を「シリル基」に訂正する。
- 27) 明細書25頁8行「開始剤」を「イニシエーター」に訂正する。
- 28) 明細書26頁2行「3モル」を「3モルを」に訂正する。
- 29) 明細書26頁4行、26頁6行、26頁10行、27頁5行「基シリル基」を「シリル基」に訂正する。

以上



別 紙

2. 特許請求の範囲

- (1) 複合金属シアン化合物固体触媒の存在下イニシエーターに炭素数3以上のモノエポキシドを開環付加重合させ、つづいて分子末端の水酸基を不飽和基に変換することを特徴とする、不飽和基末端ポリアルキレンオキシドの製造法。
- (2) 複合金属シアン化合物固体触媒の存在下イニシエーターに炭素数3以上のモノエポキシドを開環付加重合させ、つづいて分子末端の水酸基を不飽和基に変換して不飽和基末端ポリアルキレンオキシドとし、さらに不飽和基に加水分解性基を有するヒドロシリコン化合物を反応させることを特徴とする、加水分解性シリル基末端ポリアルキレンオキシドの製造法。
- (3) 不飽和基末端ポリアルキレンオキシドが、末端基当たりの分子重2000以上の化合物である、請求項第1項又は第2項記載の製造法。
- (4) 不飽和基末端ポリアルキレンオキシドが、平均して2~6の末端基を有し、分子重8000~5万の化合物である、請求項第1項又は第2項記載の製造法。
- (5) 炭素数3以上のモノエポキシドが、プロピレンオキシドである、請求項第1項又は第2項記載の製造法。
- (6) 不飽和基末端ポリアルキレンオキシドが、平均して2以上の末端基を有し、かつ平均して1.5以上の不飽和基を有する、請求項第1項又は第2項記載の製造法。
- (7) 不飽和基末端ポリアルキレンオキシドの末端不飽和基のすべてがアリル基である、請求項第1項又は第2項記載の製造法。
- (8) ヒドロシリコン化合物が、
$$HSiX^1 \dots X^kR^1$$
ただし、 R^1 : 1箇の炭化水素基あるいはハロゲン化炭化水素基
 X^1 : 加水分解性基
 k : 0、1あるいは2の整数
で表わされる化合物である、請求項第2項記載の製造法。

(9) 加水分解性シリル基末端ポリアルキレンオキシドが、平均して2以上の末端基を有し、かつ平均して1.5以上の加水分解性シリル基を有する、請求項第2項記載の製造法。

(10) 請求項第2項記載の製造法で製造された加水分解性シリル基末端ポリアルキレンオキシドを硬化成分とする湿気硬化性樹脂組成物。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☒ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.